

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年12月5日 (05.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/096827 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 38/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05396
- (22) 国際出願日: 2002年5月31日 (31.05.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-165548 2001年5月31日 (31.05.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒503-0917 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田岡 紀之 (TAOKA, Noriyuki) [JP/JP]; 〒501-0601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 大

野一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒501-0601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 小森 照夫 (KOMORI, Teruo) [JP/JP]; 〒501-0601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 広田 信也 (HIROTA, Shinya) [JP/JP]; 〒471-0826 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 小倉 義次 (OGURA, Yoshitsugu) [JP/JP]; 〒471-0826 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 田中 俊明 (TANAKA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒471-0826 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 伊藤 和浩 (ITO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒471-0826 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

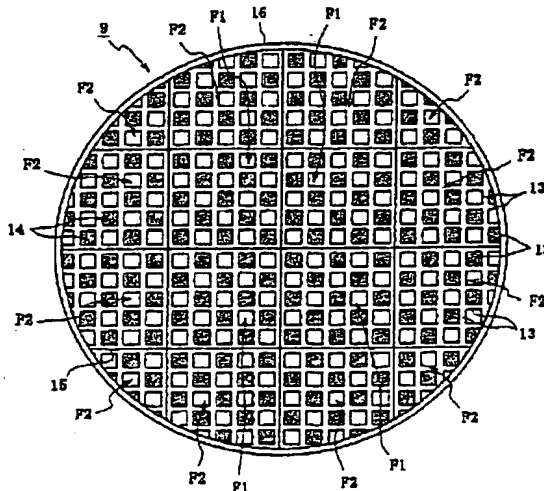
(74) 代理人: 小川 順三, 外(OGAWA, Junzo et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

[続葉有]

(54) Title: POROUS CERAMIC SINTERED BODY AND METHOD OF PRODUCING THE SAME, AND DIESEL PARTICULATE FILTER

(54) 発明の名称: 多孔質セラミック焼結体及びその製造方法、ディーゼルパティキュレートフィルタ



(57) Abstract: Proposed here are a diesel particulate filter having a reduced pressure loss during soot accumulation and having a high filtration efficiency, a ceramic sintered body forming the main constituent thereof, and a method of producing the same. The porous ceramic sintered body constituting the diesel particulate filter has communication pores, which consist of large pores (21) and small pores (22). The large pores are present at least in the sintered body surface layer, and the small pores (22) are relatively smaller in diameter than the large pores (21) and are present on the sintered body surface layer and in the interior thereof. Further, an NOx occlusion catalyst is carried on the surface of the ceramic sintered body and on the inner surface of the communication pores.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

WO 02/096827 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

すす堆積時における圧力損失が小さくて、しかも濾過効率が高いディーゼルパーティキュレートフィルタおよびその構成主体となるセラミック焼結体とその製造方法を提案する。そのディーゼルパーティキュレートフィルタを構成する多孔質セラミック焼結体は連通気孔を有し、その連通気孔は大気孔21と小気孔22とからなる。その大気孔は、少なくとも焼結体表層部に存在し、小気孔22は、大気孔21よりも相対的に径が小さく、焼結体表層および内部に存在する。また、前記セラミック焼結体の表面および連通気孔内面には、NO_x吸蔵触媒が担持されている。

明 細 書

多孔質セラミック焼結体及びその製造方法、ディーゼルパティキュレートフィルタ

5

技術分野

本発明は、多孔質セラミック焼結体及びその製造方法、ならびに多孔質セラミック、とくに炭化珪素の焼結体にて作成されたディーゼルパティキュレートフィルタに関するものである。

10

背景技術

近年、自動車の数は飛躍的に増加しており、それとともに自動車の排気ガスの量もまた増大している。特に、ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれる種々の物質は、大気汚染の原因の1つとなっている。しかも、排気ガス中の微粒子
15 (ディーゼルパティキュレート、以下は「PM」と略記する)は、ときとして健康障害を引き起こす原因にもなるとの報告もある。つまり、自動車の排気ガス中のPMを除去する対策を講じることが、人類にとって急務の課題である。

このような事情のもとで、従来、各種の排気ガス浄化装置が提案されてきた。最も一般的な排気ガス浄化装置としては、エンジンの排気マニホールドに連結された排気管の途上にケーシングを設け、そのケーシング内に微細な孔を有すディーゼルパティキュレートフィルタ(以下、「DPF」と略記する)を配置した構造
20 のものである。このDPF用材料としては、金属や合金のほか、セラミックが用いられる。セラミック製フィルタの代表的なものとしては、コージエライトがよく知られている。最近では、DPF用材料として、耐熱性や機械的強度の高い、
25 化学的に安定している炭化珪素も用いられている。

ところで、前記DPFには、PM捕集能力が高い(即ち、濾過効率が低い)こと及び圧力損失が低いこと等の性能が求められている。しかし、触媒担体(セラ

ミック)を兼ねるDPFの場合、触媒の担持によってセラミック焼結体(触媒担体)の気孔径及び気孔率が実質的に小さくなり、その結果として、圧力損失が大きくなる。とくに、こうした圧力損失は、PMの捕集初期についてはそれほど大きくはないが、PMの堆積量が多くなるにつれて、急激に増大するという問題があった。

そこで、セラミック焼結体の気孔径及び気孔率をあらかじめ大きめに設定しておくという考え方がある。例えば、セラミック粒子そのものを大きくし気孔径や気孔率を大きくしたセラミック焼結体、具体的には、平均気孔径が $15\mu\text{m}$ 以上かつ気孔率が50%以上ものが提案されている。たしかに、この方法により製造されたDPFは、触媒担持による気孔径及び気孔率の実質的低下が未然に防止でき、圧力損失の低下を実現することができる。

また、環境汚染に鑑み、従来、ディーゼルエンジンに、 NO_x 吸蔵還元触媒を担持する技術があった(特開平6-159037号公報参照)。この技術は、リーン状態にあるディーゼル排気ガス中の NO_x を、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素に、硝酸塩として吸蔵させる方法である。即ち、この方法は、まず定量の NO_x を前記元素に硝酸塩の形で吸蔵させ、それが飽和したときに、エンジンのインジェクション等により、空燃比をリッチにすることで、前記硝酸塩から NO_2 ガスを生成させ、これを未燃のHCやCOと反応させて、無害な N_2 ガスに還元浄化する技術である。この技術によれば、排ガス中のPMと有害ガスを同時に浄化することが可能になるが、運転中に空燃比をリッチ状態にすることを繰り返し行わなければならないため、燃費が悪くなるという問題があった。

この点、従来のDPFは、その分、細かいPMがセル壁内を通過しやすくなるため、圧力損失の低下を達成できたが、逆にPMが捕集されにくくなり、濾過効率が低下するという問題もあった。このように、PM堆積時でも圧力損失が小さいことと、濾過効率が高いということとは、互いに相反する性質であり、両方の特性がともに良好なDPFとすることは困難であった。

本発明は、従来技術が抱えている上記課題に鑑みてなされたものであり、その主たる目的は、PM堆積時における圧力損失が小さく、その一方で濾過効率の高いDPF（ディーゼルパティキュレートフィルタ）を提供することにある。

5 本発明の他の目的は、NO_x吸蔵特性に優れた上記DPFを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記DPFを製造するのに好適に用いられる多孔質セラミック焼結体及びその製造方法を提案することにある。

発明の開示

10 上記目的を実現するために、鋭意研究した結果、発明者らは、下記要旨構成に係る本発明に想到した。

即ち、本発明では、連通気孔を有する多孔質セラミック焼結体において、その連通気孔は、焼結体を構成しているセラミック粒子の平均粒径よりも小さな径の小気孔とこの小気孔の気孔径よりも大きな気孔径の大気孔とから構成されており、
15 前記大気孔の少なくとも一部が焼結体の表面に露出または開口した状態で存在していることを特徴とする多孔質セラミック焼結体を提案する。

また、本発明は、連通気孔を有する多孔質セラミック焼結体において、焼結体を構成しているセラミック粒子の平均粒径よりも小さな径で平均気孔径が5 μ m
~40 μ mの小気孔と、この小気孔の気孔径よりも大きな気孔径で平均気孔径が30
20 μ m~80 μ mの大気孔とから構成されており、前記大気孔の少なくとも一部が焼結体の表面に露出または開口した状態で存在しており、その前記大気孔の焼結体の占める割合が体積比にして5%~15%であることを特徴とする多孔質セラミック焼結体を提案する。

また、本発明は、上記多孔質セラミック焼結体の製造に当たり、生成形体中に
25 あらかじめ、セラミックの焼結温度に到達する前に加熱によって消失する物質からなる造孔材を加え、その後、焼成することを特徴とする多孔質セラミック焼結体の製造方法を提案する。

さらに、本発明は、上記多孔質セラミック焼結体からなるセラミック担体の表面に触媒を担持してなることを特徴とするディーゼルパティキュレートフィルタを提案する。

なお、本発明においては、

- 5 ① 前記セラミック焼結体は、1種以上の炭化珪素もしくはコーージェライトからなる多数のセルを有するハニカム構造体として構成されること、
 - ② 前記大気孔は、焼結体内部にも存在していること、
 - ③ 前記大気孔は、焼結体の表面に露出または開口した状態で存在し、その開口しているものの数が、10個/mm²～100個/mm²であること、
 - 10 ④ 前記焼結体中に占める大気孔の割合は、体積比にして5%～15%であること、
 - ⑤ 前記大気孔の平均気孔径が前記小気孔の平均気孔径の1.5倍以上の大きさであること、
 - ⑥ 前記大気孔の平均気孔径は30μm～80μmの大きさであること、
 - ⑦ 前記小気孔の平均気孔径は5μm～40μmの大きさであること、
 - 15 ⑧ 前記焼結体は、炭化珪素率が60重量%以上であること、
 - ⑨ 前記焼結体は、炭化珪素率が95重量%以上であり、シリコン層を介することなく炭化珪素粒子どうしがネックを介して互いに直接的に接合していること、
 - ⑩ シリコン単体及び炭素単体を除く不純物の含有量が2%未満であることが好ましい。
 - 20 ⑪ 前記造孔材は、合成樹脂粒子や金属粒子、セラミック粒子などを用いること、
 - ⑫ 前記造孔材の平均粒径は30μm～80μmであること、
- が好ましい、実施形態である。

また、本発明において、前記DPFは、少なくとも焼結体表層部に存在する大気孔と、焼結体表層部および内部に存在し、前記大気孔よりも径が相対的に小さい小気孔とからなる連通気孔を有し、気孔率が40～80%である多孔質セラミック

25 焼結体からなるハニカム構造を有する触媒担体の表層部および内部（即ち、前記大気孔および前記小気孔の内表面）に、触媒コート層として、とくに、貴金属、

およびアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の各グループうちから選ばれる少なくとも1種のNO_x吸蔵還元触媒を、好ましくは前記触媒担体を構成する各セラミック粒子の表面を被覆するように担持させることが望ましい。

5 このように構成されている本発明に係る多孔質セラミック焼結体は、連通気孔を構成している大気孔の少なくとも一部が焼結体の表面に露出または開口した状態で存在している。そのため、PMが堆積しても焼結体表面に付着するPMの堆積厚さがそれほど厚くならないため圧力損失がそれほど大きくはならず、長期間にわたってPMを効率的に濾過除去することができる。

すなわち、本来ならば焼結体の表面に堆積していたであろうPMの一部を前記
10 大気孔の内表面にも付着堆積させることにより、実質的に濾過面積を広くしたと同じ効果で、捕集したPMの厚さによる圧力損失の増加を抑制できるのである。

また、本発明に係るセラミック焼結体は、小気孔も存在しているため、単に大気孔のみしか存在しないセラミック焼結体に比べて、粒子堆積時においても連通気孔が目詰まりしにくくなり、圧力損失が小さくなる。このように本発明に係る
15 セラミック焼結体は、高いPM捕集能力を備えている点に特長があり、触媒担体として有用である。

なお、該焼結体中に、造孔材の添加に伴う大気孔の生成に対し、小気孔をこの大気孔と連通する形で形成することは、マトリックス成分であるSiC等のセラミックスとして、複数種、たとえば粒径の大きいSiCと粒径の小さいSiCとを混合
20 して用いることによっても達成することができる。

本発明では、前記大気孔は焼結体表層部のみならず内部に存在していてもよい。むしろその方が、セラミック焼結体の濾過面積を大きくする上で好ましい。即ち、排気ガス中のPMのうち、焼結体の表面や焼結体の表面に露出または開口した状態で存在する大気孔の内表面で捕集されずに連通気孔の内部にまで排気ガスとともに侵入した微細なPMを、焼結体内部に存在する大気孔によって通過する排気ガスの気流速度を変化させることにより、前記焼結体内部でさらにPMを捕集してPMの捕集効率を向上させることができる。なお、上記大気孔は、セラミック

焼結体内部に存在しているとは言うものの、殆どの大気孔は、小気孔を介して連通した状態にあるので、特に支障なく前記パーティキュレートを効率よく捕集することができる。

前記セラミック焼結体は、濾過面積が大きいことに加え、機械的強度にも優れた構造を有する。そのために本発明では、前記大気孔のうち焼結体表面に向けて露出し、開口しているものの単位面積当たりの数を上記範囲内に調整することが望ましい。このような構造とすることにより、焼結体における実効的な濾過面積を確実に増大させることができる。すなわち、この数が 10 個/mm² 未満だと、焼結体表面に露出・開口する大気孔の数が少なすぎて、焼結体における実効的で
10 十分な濾過面積の確保ができなくなる。逆に、この数が 100 個/mm² を超えると、気孔率が上って焼結体の機械的強度が低下するばかりか、場合によっては濾過用構造体として成立しなくなるおそれがある。

本発明においては、セラミック焼結体中における前記大気孔の占める体積割合を、上記範囲内に調整することが好ましい。それは、焼結体中における濾過面積
15 の増大を得るためである。すなわち、大気孔の占める割合が体積比で 5 % 未満だと、大気孔の数が少なすぎて、焼結体における実効的な濾過面積の増加を得ることができなくなる。一方、前記体積割合が 15 % を超えると、気孔率の増大により焼結体の機械的強度が低下してしまう。

本発明において、大気孔の平均気孔径は小気孔の平均気孔径の 1.5 倍以上に調整する。この理由は、大気孔の平均気孔径が小気孔の平均気孔径の 1.5 倍以上でないと、補修能力の観点から小気孔の平均気孔径が好適サイズの場合、本発明の
20 目指す濾過面積を十分に確保することができず、比較的早期に目詰まりが生じ、圧力損失の増加を抑制する効果が発現しない。一方、圧力損失の低減の観点から大気孔の平均気孔径の好適サイズの場合、被捕集物であるところの PM が通過し
25 やすくなり、高い捕集能力を得ることが困難になる。

本発明においては、小気孔の平均気孔径を、上記の範囲内に調整することが好ましい。このことにより、低圧力損失化および高濾過効率の向上を確実に達成す

ることができる。小気孔の平均気孔径が $5\mu\text{m}$ 未満になると、小気孔が少量の被捕集物によって早期のうちに閉塞しやすくなり、圧力損失が急激に増大してしまうおそれがある。小気孔の平均気孔径が $40\mu\text{m}$ を超えると、被捕集物が通過しやすくなる結果、濾過効率が低下してしまい、濾過用構造体として機能しなくなる

5 おそれがある。

本発明においては、また、大気孔の平均気孔径を上記範囲内に調製することが好ましい。このことにより、低圧力損失化及び高濾過効率化を確実に達成することができる。大気孔の平均気孔径が $30\mu\text{m}$ 未満になると、実効的濾過面積を十分に増加させることができず、早期に目詰まりを起こしやすくなる。よって、圧力
10 損失の低減を十分に達成することができない。一方、この大気孔の平均気孔径が $80\mu\text{m}$ を超えると、気孔率の増大により焼結体の機械的強度が低下するばかりか、場合によっては濾過用構造体として成立しなくなるおそれがある。

本発明の最も好ましい実施形態によれば、多孔質セラミックスとして、炭化珪素を用いる。この理由は、炭化珪素が本来的に具えている優れた機械的強度、耐
15 熱性、化学的安定性等を備えた多孔質焼結体を利用することができるからである。とりわけ、不純物含有量の少ない炭化珪素については、いわゆる焼結体中の炭化珪素化率が上がり、炭化珪素本来の持つ優れた機械的強度、耐熱性、化学的安定性等が損なわれにくいので有効である。

また、本発明に係るセラミック焼結体の特徴は、低圧力損失化と高濾過効率化
20 という2つの特性を同時に実現することにある。この特性を焼結体に付与するために、本発明では、まず生成形体の焼成の前に、予め造孔材を加え、その後、焼成を行う製造方法を採用する。とくに、この製造方法の特徴は、セラミックが焼結温度に到達する前の段階でその造孔材が焼成後の加熱によって消失し、造孔材があった箇所に空隙（大気孔）が生成することにある。このような製造方法によ
25 れば、焼結体中に、所望の大きさ・形状の大気孔を比較的簡単にかつ確実に形成することができる。なお、上記造孔材は消失してしまい、焼結体組織中には殆ど残らない。従って、不純物の混入による焼結体の物性劣化を未然に防止すること

ができる。

前記造孔材としては、融点の低い有機質合成樹脂や金属材料等を用いる。たとえば、合成樹脂からなる粒子を前記造孔材として用いた場合、セラミックの焼結温度に到達する前の比較的早い段階でこの造孔材が熱により確実に消失する。しかも、合成樹脂は比較的単純な分子構造からなるので、加熱によって複雑な化合物を生成する可能性も小さく、焼結体の物性劣化の原因となるような不純物を焼結体中に残留させにくいという特徴がある。また、合成樹脂は比較的安価な材料であるから、これを使用したとしても焼結体の製造コストを高騰させるようなことはない。

10 また、前記造孔材は、平均粒径が $30 \sim 80 \mu\text{m}$ のものを用いる。この粒径のものと圧力損失が低くて濾過効率の高い多孔質セラミック焼結体を製造するのに有効である。この理由は、造孔材の平均粒径が $30 \mu\text{m}$ 未満だと、焼成を経て得られる大気孔の平均気孔径が小さくなりすぎてしまい、濾過面積が十分に増加せず、早期に目詰まりを起こしやすくなる。従って、圧力損失が低い焼結体を製造する
15 ことが難しくなる。逆に、造孔材の平均粒径が $80 \mu\text{m}$ を超えると、焼成を経て得られる大気孔の平均気孔径が大きくなりすぎてしまう。従って、気孔率の増大につながり、濾過効率が高い焼結体を製造することが難しくなる。また、焼結体の機械的強度が低下するばかりか、場合によっては濾過用構造体として成立しなくなるおそれがある。

20 本発明にかかる多孔質セラミック焼結体では、この焼結体表面に開口しまたは露出する大気孔および小気孔の径を調整することにより、フィルタの表面だけでなく、内部にまで多くの NO_x 吸蔵触媒を担持させるようにすることによって、該セラミック焼結体を使って形成したDPFの NO_x の吸着量の増大を図ることができる。従って、フィルタ表面だけでなく、大気孔に起因するフィルタ内部に
25 ついても、浄化作用が起るため、反応（燃焼）のサイトを増加させることになる。その結果、素材の熱伝導率が低い場合でも、フィルタ全体での反応を促すことができる。このことを通じ、エンジンをリッチ状態にする時間を減らすことができ

るために、燃費の向上につながる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明を具体化した一実施形態の排気ガス浄化装置の全体概略図。

5 図 2 は、実施形態のセラミックフィルタ集合体の端面図。

図 3 は、排気ガス浄化装置の要部拡大断面図。

図 4 (a) ~ (c) は、本実施形態における成形体、焼結体の要部拡大断面図、
(d) は従来技術における焼結体の拡大概念図。

図 5 は、従来のセラミック担体 (a) と本発明のセラミック担体 (b) を模式的に示す模式的に示す断面図。
10

図 6 (a), (b) は、本実施形態の多孔質炭化珪素焼結体の SEM 写真。

図 7 は、実施例 1 の評価試験の結果を示すグラフ。

図 8 は、実施例 2 の評価試験の結果を示すグラフ。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るセラミック焼結体を用いて形成した DPF をディーゼルエンジン用の排気ガス浄化装置 1 に適用した例を、図 1 ~ 図 5 に基づき詳細に説明する。

図 1 に示したように、この排気ガス浄化装置 1 は、内燃機関としてのディーゼルエンジン 2 から排出されるパーティキュレートを含む排気ガスを浄化するための装置である。ディーゼルエンジン 2 は、図示しない複数の気筒を備えている。各気筒には、金属材料からなる排気マニホールド 3 の分岐部 4 がそれぞれ連結されている。各分岐部 4 は 1 本のマニホールド本体 5 にそれぞれ接続されている。従って、各気筒から排出された排気ガスは一箇所に集められる。
20

25 排気マニホールド 3 の下流側には、金属材料からなる第 1 排気管 6 及び第 2 排気管 7 が配設されている。第 1 排気管 6 の上流側端は、マニホールド本体 5 に連結されている。第 1 排気管 6 と第 2 排気管 7 との間には、同じく金属材料からな

る筒状のケーシング 8 が配設されている。このケーシング 8 の上流側端は第 1 排気管 6 の下流側端部に連結され、ケーシング 8 の下流側端部は第 2 排気管 7 の上流側端に連結されている。そして、第 1 排気管 6、ケーシング 8 及び第 2 排気管 7 の内部どうしは互いに連通し、その中を排気ガスが流れるようになっている。

- 5 図 1 に示したように、ケーシング 8 はその中央部が排気管 6、7 よりも大径となるように形成されている。従って、ケーシング 8 の内部は、排気管 6、7 の内部に比べて広くなっている。このケーシング 8 内には、ディーゼルパーティキュレート捕集用セラミックフィルタ（即ち、DPF）9 が収容されている。

- このセラミックフィルタ 9 の外周面とケーシング 8 の内周面との間には、断熱材 10 を配設することが好ましい。その断熱材 10 はセラミックファイバを含むマット状物であり、その厚さは数 mm ～数十 mm である。このような構造にする理由は、熱が該セラミックフィルタ 9 の最外周部から逃げることを防止することにより、再生時のエネルギーロスを最小限に抑えるためである。また、排気ガスの圧力や走行による振動等のもたらすセラミックフィルタ 9 の位置ずれを防止するの
- 10 15 15 有効である。

- 上記多孔質セラミック焼結体を触媒担体として所望の触媒を担持して構成されているセラミックフィルタ 9 は、上述した PM を除去するための DPF として用いられている。図 2、図 3 に示すように、この PM 除去用セラミックフィルタ 9 は、より小さな複数個のハニカム構造を有するフィルタ F 1、F 2 を束ねて一体化した集合体にて構成されている。この集合体は、その中心部に位置する大部分のフィルタ F 1 は四角柱状であって、その外形寸法はたとえば 34 mm × 34 mm × 150 mm のものが用いられる。中心部にある前記四角柱状のフィルタ F 1 の周囲には、四角柱状でない異型（三角柱状等の多角柱状）のフィルタ F 2 が複数個配置され、全体としてみると円柱状のセラミックフィルタ（直径 135 mm 前後）
- 20 25 9 として構成されている。

前記フィルタ F 1、F 2 は、炭化珪素やコージエライトからなるセラミック焼結体にて構成されている。たとえば、多孔質炭化珪素焼結体製のフィルタ 20 の

場合、他のエンジニアリング・セラミックに比較して、とりわけ耐熱性及び熱伝導性に優れるという利点がある。そこで、以下は、好適例である炭化珪素焼結体製フィルタについて述べるが、これに限定されるものではない。

図 2、図 3 に示したフィルタ F 1、F 2 は、いわゆるハニカム構造体を有するものである。ハニカム構造体にする理由は、微粒子の捕集量が増加したときでも圧力損失が小さいという利点を有するからである。各フィルタ F 1、F 2 には、断面略正形状をなす多数の貫通孔 1 2 が軸線方向に沿って規則的に形成されている。各貫通孔 1 2 は薄いセル壁 1 3 によって互いに仕切られている。各貫通孔 1 2 の開口部は、いずれか一方の端面 9a、9b の側において封止体 1 4（ここでは多孔質焼結炭化珪素）により封止されている。従って、端面 9a、9b 全体としてみると市松模様状に開口したものとなっている。その結果、フィルタ F 1 には、断面四角形状をした多数のセルが形成されている。セルの密度は 200 個/インチ前後に設定され、セル壁 1 3 の厚さは 0.3 mm 前後に設定され、セルピッチは 1.8 mm 前後に設定されている。多数あるセルのうち、約半数のものは上流側端面 9a が開口し、残りの半分のものは下流側端面 9b の方が開口している。

前記大気孔および小気孔とからなる連通気孔を有する多孔質炭化珪素焼結体を触媒担体として、その表面に触媒を担持して D P F を製作した。本発明にかかる D P F は、セル壁外表面のみならずセル壁の内部、即ち、大気孔の内表面にも、各種触媒の担持が可能になるために、セル壁表面および内部で NO_x の吸蔵還元、PM の燃焼が効率的に進むようになる。そのため、たとえ熱伝導の低い焼結体であっても、PM の燃え残りがないように燃焼させることができる。従って、熱伝導率の高いセラミックとして炭化珪素を利用した方がより好ましいことはもちろんである。

図 2 に示した合計 16 個のフィルタ F 1、F 2 は、これらの外周面どうしが下記セラミックを用いた接着性シール材を主成分とする第 1 の接着層 1 5 を介して互いに接着されている。また、フィルタ F 1、F 2、円柱状のディーゼルパーティキュレート集合体からなるフィルタ 9 の外周面 9c には、これらを結束するため

の下記セラミックを主成分とする接着性シール材からなる第2の接着層16が形成されている。

第1の接着層15及び第2の接着層16は、この接着剤の組成中に無機繊維、無機バインダ、有機バインダ、無機粒子を含有している。無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナファイバ、ムライトファイバ、アルミナファイバ及びシリカファイバから選ばれる少なくとも1種以上のセラミックファイバ等が用いられる。無機バインダとしては、シリカゾル及びアルミナゾルから選ばれる少なくとも1種以上のコロイダルゾルが用いられる。有機バインダとしては、親水性有機高分子が好ましく、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種以上の多糖類が用いられる。無機粒子としては、炭化珪素、窒化珪素及び窒化硼素から選ばれる少なくとも1種以上の無機粉末またはウィスカーを用いた弾性質素材が用いられる。

図4に模式的に示したように、この実施形態の多孔質炭化珪素質焼結体20は、内部にまで達する大気孔21と小気孔22とからなる連通気孔を有している。つまり、多孔質炭化珪素質焼結体20内の気孔（大気孔、小気孔）は個々に独立したものではなく、互いに連通しあっている。

前記連通気孔は、上述した2種の気孔（即ち大気孔21及び小気孔22）からなり、小気孔22は大気孔21よりも径が相対的に小さく、焼結体20表層及び内部にてほぼ均一に分散している。

前記小気孔22の平均気孔径は、5 μm ～40 μm 程度とすることが好ましく、15 μm ～35 μm 程度とすることがより好ましい。さらに好ましくは20 μm ～30 μm 程度である。

このような小気孔22の平均気孔径は、5 μm 未満になると、この小気孔22が少量のPMによって早期のうちに閉塞しやすくなり、圧力損失が短時間のうちに増大してしまうおそれがある。一方、小気孔22の平均気孔径が40 μm を超えると、連通気孔内をPMが通過しやすくなる結果、濾過効率が低下してしまい、

フィルタ用構造体として機能しなくなるおそれがある。

一方、前記大気孔 2 1 は小気孔 2 2 よりも径が相対的に大きく、この実施形態では焼結体 2 0 表層部および内部の両方に亘って分布している。この大気孔 2 1 の平均気孔径は、前記小気孔 2 2 の平均気孔径の 1.5 倍以上であることが好ましく、2.0 倍～10 倍とすることがより好ましく、特に 2.0 倍～6.0 倍程度の大きさとすることが最も望ましい。

前記大気孔 2 1 の平均気孔径は、30 μm ～80 μm とすることが好ましく、40 μm ～65 μm がより好ましい。とくに、50 μm ～60 μm とすることが最もよい。これらの粒径の限定理由は、大気孔 2 1 の平均気孔径が 30 μm 未満になると、濾過面積が十分に確保できず、早く目詰まりを起こしやすくなり、圧力損失の低減を十分に得ることができない。一方、この大気孔 2 1 の平均気孔径が 80 μm を超えると、気孔率の増大により焼結体 2 0 の機械的強度が低下するだけでなく、場合によっては、フィルタ用構造体として成立しなくなるおそれがある。つまり、この場合には複数の大気孔 2 1 どうしが連結して、セル壁 1 3 を貫通する大きな連続した連通気孔が生じる結果、PMがセル壁 1 3 を通り抜け自在となってしまうからである。このような事態を防ぐためには、大気孔 2 1 の平均気孔径の値を、セル壁 1 3 の厚さの 1/2 以下となるように設定することが好ましい。

多孔質炭化珪素焼結体 2 0 中における大気孔 2 1 の割合は、体積比で 5 %～15 %程度とする。より好ましくは 7 %～13 %程度とする。前記の割合が 5 %未満だと、大気孔 2 1 の数が少なすぎて、焼結体 2 0 における実効的な濾過面積の増加を図ることができなくなる。一方、焼結体 2 0 中に占める大気孔 2 1 の割合が 15 %を超えると、気孔率の増大により該焼結体 2 0 の機械的強度が低下してしまう。なお、大気孔 2 1 の占有割合は、後述する造孔材 2 4 の総体積及び焼結体 2 0 の体積（セルを除く基材そのものの体積）に基づいて計算することができる。即ち、造孔材 2 4 の総体積は、例えば造孔材 2 4 の添加量をその密度で割ることにより計算でき、その計算値は大気孔 2 1 の総体積にほぼ等しくなる。このようにして求めた大気孔 2 1 の総体積を、焼結体 2 0 の体積で割った値の百分率

が、大気孔 21 の占有割合に相当する。

ここで、大気孔 21 のうち焼結体 20 の表面に露出・開口しているものの単位面積当たりの数は、10 個/mm²~100 個/mm²とすることが好ましく、特に 20 個/mm²~70 個/mm²程度とすることが好ましい。

- 5 前記大気孔 21 のうち、焼結体の表面に露出・開口しているもの数が、10 個/mm² 未満では少なすぎて、焼結体 20 における実効的な濾過面積の増加を十分に得ることができない。一方、この数が 100 個/mm²を超えると、気孔率の増大により焼結体 20 の機械的強度が低下するばかりか、場合によってはフィルタ用構造体として成立しなくなるおそれがある。

- 10 前記面積率の測定は、まず、焼結体表面を顕微鏡を用いて撮影して得た写真において、1 mm 四方の任意の領域を設定し、この領域内に存在する大気孔 21 (焼結体表面にて露出・開口しているもの) の数をカウントする。これを複数の領域について行い、平均値を求めることにより行うことが望ましい。

- 多孔質炭化珪素焼結体 20 における炭化珪素化率 (即ち、焼結体 20 の構成成分中において炭化珪素が占める重量比率) は 60 重量%以上にすることが好ましく、さらには 80 重量%以上にすることがより好ましく、特に 95 重量%以上とすることが最も望ましい。その理由は、炭化珪素化率が高くなるほど、炭化珪素本来の持つ優れた機械的強度、耐熱性、化学的安定性等を確実に備えた多孔質焼結体となるからである。一方、炭化珪素率が 60 重量%未満になると、焼結体 20 の特性が低下してしまい、フィルタ用構造体として適しないものとなるおそれがある。

- 多孔質炭化珪素焼結体 20 において、シリコン (Si) 単体および炭素 (C) 単体を除く不純物の含有量は 2 % 未満であることが好ましく、特に 1 % 未満にすることがより好ましい。前記不純物の含有量は極めて少ない方が炭化珪素化率が上がり、炭化珪素本来の持つ優れた特性が損なわれにくくなる。ここで「不純物」
25 とは、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、ナトリウム (Na) に代表される金属及びそれらの化合物などを指す。シリコン単体及び炭素単体を不純物として

取り扱わない理由は、これらは炭化珪素を構成する元素であり、炭化珪素中に含まれていたとしても、焼結体20の特性を低下させる決定的な要因とはなりにくいからである。

また、多孔質炭化珪素焼結体20を構成する炭化珪素粒子23としては、平均
5 粒径は $5\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ のものをを用いることが好ましく、 $8\ \mu\text{m}$ ~ $15\ \mu\text{m}$ 程度
がより好ましい。この理由は、炭化珪素粒子23の平均粒径が小さすぎると、焼
結体基質部分に形成される小気孔22が小径化する結果、連通気孔内をすすが通
過しにくくなり、早期に目詰まりを起こしやすくなる。一方、炭化珪素粒子23
の平均粒径が大きすぎると、マトリクス部分に形成される小気孔22が大径化し、
10 連通気孔内をすすが通過しやすくなる結果、濾過効率が低下する。

即ち、本発明において用いる炭化珪素としては、平均粒径が $0.5\sim 5\ \mu\text{m}$ 程度
の小径のものと、 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 程度の大径のものと1種以上のSiC粒子からなる
混合粒子を用いることが好ましい。こうした混合粒子を用いることに前記小気孔
の形成が可能になる。

15 また、炭化珪素粒子23どうしは、シリコン層を介することなく炭化珪素自体
のネック（ネットワーク構造）により互いに直接的に接合しているものがよい。
このような構造にすると、多孔質体であるにも拘わらず、機械的強度に優れたも
のとなるからである。

次に、本発明の一実施例である炭化珪素焼結体（セラミック担体）の製造法に
20 ついて説明する。

①準備工程；

まず、押出成形工程で使用する原料セラミックのスラリー、フィルタ端面の封
止工程で使用する封止用ペースト、フィルタ接着工程で使用する第1層形成用ペ
ースト、凹凸解消工程で使用する第2層形成用ペースト等を準備する。

25 前記封止用ペーストとしては、炭化珪素粉末に有機バインダ、潤滑剤、可塑剤
及び水を配合し、かつ混練したものをを用いる。第1の接着層15形成用ペースト
としては、無機繊維、無機バインダ、有機バインダ、無機粒子及び水を所定分量

ずつ配合し、かつ混練したものを用いる。第2の接着層16形成用ペーストとしては、無機繊維、無機バインダ、有機バインダ、無機粒子及び水を所定分量ずつ配合し、かつ混練したものを用いる。なお、上述したように第2の接着層16形成用ペーストにおいて無機粒子は省略してもよい。

- 5 原料セラミックのスラリーは、炭化珪素粉末等を主成分とする原料に、有機バインダおよび水等を所定分量ずつ配合しかつ混練することにより、スラリー化したものを用いる。

- 前記原料セラミックのスラリー調整時に、このスラリー中に造孔材24を配合しかつ均一に分散させておくことが肝要である。この造孔材24は、炭化珪素の
10 焼結温度（2200℃前後）に到達する前の段階で熱により消失する物質を用いる。この場合において、熱により消失するとは、具体的には、焼成時の加熱により昇華、蒸発、分解または反応焼結等し、焼結した成形体中からほぼ消えてなくなることを意味する。消失する温度は、より低い方が望ましく、1000℃以下、より好ましくは、500℃以下がよい。この理由は、消失する温度が低いほど、焼結体
15 20に不純物が残留する確率が小さくなり、炭化珪素化率の向上に寄与できるからである。

- なお、この造孔材24は、消失する際に発泡を伴わない種類のものであることが望ましい。その理由は、発泡を伴う造孔材24の場合、形状・大きさの揃った大気孔21を造ることが難しく、このことが焼結体20の品質に影響を及ぼすお
20 それがあるからである。

- 好適な造孔材24の例としては、合成樹脂からなる粒子等がある。これ以外にも例えば、でんぷん等の有機高分子からなる粒子、金属粒子、セラミック粒子等を用いることができる。好適には、造孔材24として合成樹脂からなる球形の粒子を用いる。なお、造孔材24の粒子形状は球状に限定されるものではなく、例
25 えば細長い球形状、立方体状、不定形塊状、柱状、板状などであってもよい。造孔材24の平均粒径は30μm～80μmであることが好ましい。造孔材24の平均粒径を上記好適範囲内にて設定することにより、圧力損失が小さくて濾過効率

が高い多孔質炭化珪素焼結体 20 を確実に製造することができるようになるからである。さらに、この造孔材は、平均粒径が、焼結体セル壁の $1/2$ 程度以下とすることが好ましい。それは、このような大きさにすれば、大気孔のみからなる連通気孔の発生を防ぐことができるからである。

- 5 前記造孔材 24 は、原料スラリー中に 5 重量%~25 重量%程度配合されることが好ましい。また、この造孔材 24 中に含まれる金属不純物濃度（ただし、Si 単体及び C 単体は除く）は、3 重量%以下であること好ましく、1 重量%以下であることがより好ましい。造孔材 24 中の金属不純物濃度が低いと、焼結体 20 に不純物が残留する確率が小さくなり、炭化珪素率の向上に寄与するからである。

10 ②押出し成形工程；

上述したセラミック原料スラリーを押出成形機に装入し、かつ金型を介して連続的に押し出す。このときの成形圧は $20 \text{ kgf/cm}^2 \sim 60 \text{ kgf/cm}^2$ に設定することが好ましい。その後、押出成形されたハニカム成形体を等しい長さに切断し、四角柱状のハニカム状の成形体切断片を得る。さらに、この切断片の各セルの片側

15 開口部に所定量ずつ市松状封止用ペーストを充填し、各切断片の両端面を封止する。

③焼成工程；

- 前記ハニカム成形体の切断片を、乾燥後 $300^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の温度で脱脂処理を行い、成形体 19 中のバインダを除去する。この脱
- 20 脂処理工程において、前記成形体中に含まれる合成樹脂の粒子からなる造孔材 24 が熱により消失し、造孔材 24 があつた箇所に、大気孔 21 が形成される（図 4 (a), (b) 参照）。形成された大気孔 21 は、基本的に造孔材 24 の形状・大きさにほぼ対応したものとなる。

- 引き続き、上記温度を上げて本焼成を行い、ハニカム状成形体切断片 19 およ
- 25 び封止体 14 を完全に焼結する。このようにして、四角柱状の多孔質炭化珪素焼結体 20 製のフィルタ F1 を得る（この時点ではまだ全てが四角柱状である）。

なお、上記本焼成の温度は $2150^\circ\text{C} \sim 2300^\circ\text{C}$ であることが好ましい。その焼

成温度が 2150 °C 未満だと、温度が低すぎて焼結反応が進行しないことから、機械的強度の向上が達成されにくくなる。一方、この焼成温度が 2300 °C を超えると、焼成時に焼結が過度に進行して焼結体 20 が緻密化するおそれがある。従って、好適な多孔性を多孔質炭化珪素焼結体 20 に付与することができなくなる。

- 5 焼成時間は 0.1 時間～5 時間に設定されることがよく、焼成時の炉内雰囲気は不活性雰囲気かつ常圧に設定されることがよい。

④組立工程；

- 必要に応じ、前記フィルタ F 1 の外周面にセラミック質からなる接着性シール材層を塗布した後、さらにその上に第 1 の接着層形成用ペーストを塗布する。そして、このようなフィルタ F 1 を 16 個用い、これらの外周面どうしを互いに接着して一体化する。この時点では、フィルタ接着構造物は全体として断面正形状を呈している。
- 10

⑤外形カット工程；

- この工程では、前記フィルタ接着工程を経て得られた断面正形状の上記フィルタ接着構造物を研削し、外周部における不要部分を除去してその外形を整える。その結果、F 1、F 2 からなる断面円形状の接着構造物が得られる。なお、外形カットによって新たに露出した面においては、セル壁 13 が部分的に剥き出しになり、結果として外周面に凹凸ができる。
- 15

⑥整形工程；

- この工程は、上記外形カット工程で生成した凹凸面を解消する工程であり、第 2 層形成用ペーストをフィルタ接着構造物の外周面の上に均一に塗布し、第 2 層 16 を形成する。この結果、所望の円板状セラミックフィルタを完成させることができる。
- 20

- 次に、上記セラミックフィルタ 9 の表面に触媒コート層 28 を形成する方法について説明する。
- 25

かかる触媒コート層 28 というのは、セラミック焼結体からなる触媒担体中の各セラミック粒子表面に対して個別に形成されるものである。この触媒コート層

28には、さらに活性成分として、貴金属による酸化触媒、助触媒であるチタニア、ジルコニア、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属による NO_x 吸蔵触媒等を担持することが好ましい。以下に触媒コート層として、アルミナ、助触媒としてセリウムを用い、活性成分として白金、 NO_x 吸蔵触媒としてカリウム等を使用する場合の各工程（触媒コート層の形成、活性成分の担持）について説明する。

(1) セラミック（炭化珪素）担体への触媒コート層の被覆形成

a. 溶液含浸工程

この工程は、前記セラミックフィルタ9のセル壁を構成する各セラミック粒子10 cの表面にそれぞれ、アルミニウムと希土類元素とを含有する金属化合物の溶液、たとえば、硝酸アルミニウムと硝酸セリウムとの混合水溶液などを用いてゾルゲル法により含浸させることにより、各セラミック粒子の表面に、希土類酸化物含有アルミナコート層28を形成するための処理である（図5参照）。

上記混合水溶液のうち、アルミニウム含有化合物の溶液について、出発金属化合物としては、金属無機化合物と金属有機化合物とがある。金属無機化合物としては、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlCl_3 、 AlOCl 、 AlPO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al などが用いられる。なかでも、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ や AlCl_3 は、アルコール、水などの溶媒に溶解しやすく扱い易いので好適である。金属有機化合物の例としては、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレートがある。具体例20 としては、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{iso} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7)_3$ などがある。

一方、上記混合水溶液のうち、セリウム含有化合物の溶液については、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 CeCl_3 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ などが用いられる。

上記混合溶液の溶媒としては、水、アルコール、ジオール、多価アルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレンなど25 から上記の金属化合物の溶解を考慮し少なくとも1つ以上を混合して使う。また、溶液を作成するときの触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸を加えることもある。さらに、アルミナコート層の耐熱性を向上させるために、希土類酸

化物の他に、K, Ca, Sr, Ba, La, Pr, Nd, Si, Zr の単体および化合物を、出発原料に添加してもよい。

本発明において、好ましい上記金属化合物の例としては、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ および $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ をあげることができるが、これらは比較的低温で溶媒に溶解し、原料
5 溶液の作製が容易である。また、好ましい溶媒の例としては、1, 3ブタンジオールを推奨する。推奨の第1の理由は、粘度が適当であり、ゲル状態の SiC 粒子上に適当な厚みのゲル膜をつけることが可能だからである。第2の理由は、この溶媒は、溶液中で金属アルコキシドを形成するので酸素・金属・酸素の結合からなる金属酸化物重合体、すなわち金属酸化物ゲルの前駆体を形成しやすいからである。
10 ある。

かかる $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の量は、10～50 mass%であることが望ましい。10 mass%未満だと触媒の活性を長時間維持するだけの表面積をもつアルミナ量を担持することができず、一方、50 mass%より多いと溶解時に発熱量が多くゲル化しやすくなるからである。また、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の量は1～mass%であることが好ましい。
15 その理由は、1 mass%未満だとする酸化することができず、30 mass%より多いと焼成後 CeO_2 の粒成長が起こるからである。一方、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ との配合割合は、10：2程度とすることが好ましい。その理由は、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ をリッチにすることにより、焼成後の CeO_2 粒子の分散度を向上できるからである。

上記金属化合物の含浸溶液を作製するときの温度は、50～130 °Cが望ましい。
20 50 °C未満だと溶質の溶解度が低いからであり、一方 130 °Cより高いと反応が急激に進行しゲル化に至るため、塗布溶液として使用できないからである。攪拌時間は1～9時間が望ましい。この理由は、前記範囲内では溶液の粘度が安定しているからである。

上記のセリウム含有金属化合物 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ および $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ については、上述
25 した例の他、ジルコニウムとの複合酸化物または固溶体を生成させるために、ジルコニウム源として、例えば $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ や ZrO_2 を用い、これらを水やエチレングリコールに溶解して混合溶液とし、その混合溶液に含浸させた後、乾燥、焼成

することにより、前記複合酸化物を得るようにすることが好ましい。

本発明において重要なことは、上記のようにして調整した金属化合物の溶液を、セル壁内の各セラミック(SiO)粒子間の間隙である総ての気孔内に行き渡らせて侵入させることである。そのために、例えば、容器内に触媒担体(フィルタ)を入れて前記金属化合物溶液を満たして脱気する方法や、フィルタの一方から該溶液を流し込み、他方より脱気する方法等を採用することが好ましい。この場合、脱気する装置としては、アスピレータの他に真空ポンプ等を用いるとよい。このような装置を用いると、セル壁内の気孔中の空気を抜くことができ、ひいては各セラミック粒子の表面に上記金属化合物の溶液をまんべんなく行き渡らせることができる。

b. 乾燥工程

この工程は、NO₂などの揮発成分を蒸発除去し、溶液をゲル化してセラミック粒子表面に固定すると同時に、余分な溶液を除去する処理であって、120～170℃×2hr程度の加熱を行う。それは、加熱温度が120℃よりも低いと揮発成分が蒸発し難く、一方170℃よりも高いとゲル化した膜厚が不均一になる。

c. 焼成工程

この工程は、残留成分を除去して、アモルファスのアルミナ薄膜を形成するための仮焼成の処理であり、300～1000℃、5～20hrの温度に加熱することが望ましい。仮焼成の温度が300℃より低いと残留有機物を除去し難く、一方1000℃より高いとAl₂O₃がアモルファス状でなくなり結晶化し、表面積が低下する傾向にあるからである。

(2) 活性成分の担持

a. 溶液調整工程

炭化珪素(SiC)製セラミック担体(フィルタ)の表面に、希土類酸化物含有アルミナコート層を形成し、そのアルミナコート層の表面に活性成分として白金を、そしてNO_x吸蔵触媒としてカリウムをそれぞれ担持させる。このとき、活性成分として、Pt以外の、Pd、Ph等の貴金属を含有させるようにしてもよい。

これらの貴金属は、アルカリ金属やアルカリ土類金属が NO_x を吸蔵するのに先
立って排ガス中の NO と O_2 とを反応させて NO_2 を発生させたり、一旦吸蔵され
た NO_x が放出された際に、その NO_x を排ガス中の可燃成分と反応させて無害
化させる作用がある。また、 NO_x 吸蔵成分として触媒層に含まれるアルカリ金
5 属および／またはアルカリ土類金属の種類も特に制限はなく、例えばアルカリ金
属として Li、Na、K、Cs、アルカリ土類金属としては Ca、Ba、Sr などが挙げ
られるが、中でもより Si と反応性の高いアルカリ金属、特にKを NO_x 吸蔵成分
に用いた場合に、本発明は最も効果的である。

この場合、活性成分の担持量は、Pt、K等を含む水溶液を担体の吸水量だけ滴
10 下して含浸させ、表面がわずかに濡れ始める状態になるようにして決定する。例
えば、SiCセラミック担体が保持する吸水量というのは、乾燥担体の吸水量測定
値を 22.46 mass%とし、この担体の質量が 110 g、容積が 0.163 lを有するもの
であれば、この担体は 151.6 g/lの水を吸水する。

ここで、Pt の出発物質としては、例えばジニトロジアンミン白金硝酸溶液
15 $([\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ 、Pt 濃度 4.53 mass%)を使用し、Kの出発原料とし
ては、例えば硝酸カリウム(KNO_3)水溶液を上記白金硝酸溶液と混合して使用す
る。

所定の量 1.7 g/lの Pt を担持させるためには、担体に $1.7 (\text{g/l}) \times 0.163$
(l) = 0.272 g の Pt を担持し、Kを 0.2 mol/l担持させるためには、担体に
20 $0.2 (\text{mol/l}) \times 0.163 (\text{l}) = 0.0326 \text{ mol}$ のKを担持すればよいので、 KNO_3 と
蒸留水によりジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt 濃度 4.53%) を希釈する。即
ち、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt 濃度 4.53%) / (KNO_3 と蒸留水)
の重量比率X (%)は、 $X = 0.272 (\text{Pt 量 g}) / 24.7 (\text{含水量 g}) / 4.53 (\text{Pt 濃度 mass\%})$ で計算され、24.8 mass%となる。

25 ただし、このとき KNO_3 が 0.0326 mol となるように、蒸留水により硝酸溶液
(KNO_3 濃度 99 %)を希釈させておく。

b. 液含浸工程

上記のようにして調整した所定量のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を、上記担体の両端面にピペットにて定間隔に滴下する。例えば、片面に 40~80 滴づつ定間隔に滴下し、SiCセラミック担体を覆うアルミナ担持膜表面に Pt を均一に分散固定化させる。

5 c. 乾燥、焼成工程

水溶液の滴下が終わった担体は、110℃、2時間程度の処理にて乾燥して水分を除去したのち、デシケータの中に移し1時間放置し、電子天秤などを用いて付着量を測定する。次いで、N₂雰囲気中で、約 500℃—1時間程度の条件の下で焼成を行い Pt、K を固定する。

- 10 以下に、上記のようにして得られたセラミックフィルタ（炭化珪素製）9を用い、このフィルタ9にPMを捕集させる方法について説明する。

ケーシング8内に收容されたセラミックフィルタ9には、上流側端面9aの側から排気ガスが供給される。第1排気管6を経て供給されてくる排気ガスは、まず、上流側端面9aが開口するセル内に流入し、次いで、セル壁13を通りぬけて、このセルに隣接しているセル、即ち下流側端面9bが開口しているセルの内部に移り、そして、そのセルの開口を介してフィルタF1の下流側端面9bから第2排気管7に向けて流出する。しかし、排気ガス中に含まれるPMはセル壁13を通過することができず、そこにトラップされる。その結果、浄化された排気ガスがフィルタF1、F2の下流側端面9bから排出されるようになる。こうして浄化された排気ガスは、さらに第2排気管7を通過した後、最終的には大気中へと放出される。ある程度PMが溜まってきたら、図示しないヒータをオンして該セラミックヒータ9を加熱し、PMを燃焼除去する。その結果、セラミックフィルタ9が再生され、再びPMの捕集が可能な状態に戻る。

- 25 ところで、DPFにおいて圧力損失を生じさせる要因としては、次の4つが挙げられる。即ち、

- 1) ガスが上流側端面9aに流入する際に生じる圧力損失、
- 2) ガスがセル内を通過する際に生じる圧力損失、

3) ガスがセル壁 13 を通過する際に生じる管路損失、
4) ガスが堆積した PM 層 26 を通過する際に生じる圧力損失
である。

1 ~ 3 の要因については、使用時間が長くなったとしても基本的には変動する
5 ことはない。これに対し、4 の要因に關与する PM 層 26 は、使用時間が長くな
るに従って次第に厚くなる。しかも、PM は、非常に細かい粒子であることから、
ガスが PM 層 26 を通過する際の抵抗は相当に大きく、それゆえに、PM の堆積
量（捕集量）が多くなるにつれて圧力損失が大きくなる。つまり、次第に圧力損
失が増大する理由は、PM 層 26 の厚さが増大することにあるとすることができ
10 る。それゆえ、PM 層 26 の厚さ増大を何らかの方法により阻止することが、こ
うした圧力損失の増大を軽減するのに有効である。

この点、上記実施形態の DPF では、焼結体表層部および内部に大気孔 21 が
存在しているため、本来ならば焼結体表面に全て堆積していたであろう PM の一
部が、大気孔 21 の内面にも堆積するようになる（図 4（c）参照）。従って、同
15 じ時間使用した場合（すなわち、同量の PM が堆積している場合）であっても、
図 4（d）に示す従来のものに比べると、PM 層 26 の厚さが増大しにくくなる。
その結果、PM 堆積時において連通気孔が目詰まりしにくくなり、圧力損失を抑
制することができるようになる。つまり、単純に小気孔 22 のみしか存在しない
焼結体からなる DPF に比べ、本発明にかかる DPF の方が、PM 堆積時の圧力
20 損失が小さい。また、大気孔 21 のみしか存在しない焼結体からなる DPF に比
べ、本発明にかかる DPF の方が、ソフトクリームの捕集能力に優れたものとな
る。

次に、上記のセラミックフィルタ 9 に触媒、とくに NO_x 吸蔵還元触媒を担持
させたときの作用について説明する。

25 本発明にかかる上記セラミックフィルタ 9 は、ディーゼルエンジンの排気ガス
浄化用フィルタ（DPF）としての用途で好適に用いられるが、とりわけ、ハニ
カムを市松模様に交互に目封じした DPF に用いる。この DPF は、それ自体で

はパティキュレート（浮遊粒状物質：PM）を触媒担体である濾過壁（セル壁）で捕集する機能しか持たないが、このDPFのセル壁、とくにその構成成分である各セラミック粒子Cの表面に触媒活性成分を担持して触媒コート層28を設けることにより、排気ガス中の炭化水素、一酸化炭素を酸化することができる。と

5 くに、ディーゼル排ガスのような酸化雰囲気において、NO_xを還元できるNO_x選択還元型触媒成分や吸蔵型触媒成分を、かかるセラミックフィルタ9の表面に担持すれば、NO_xの還元も可能である。なお、このDPF中に捕集される前記PMは、堆積とともに上記DPFの圧力損失の増加を招くため、通常は、燃焼

10 処理などにより除去して再生する必要がある。通常のディーゼル排ガス中に含まれるPMの主成分であるすす26（炭素）の燃焼が開始される温度は、約550～630℃である。この点、上記触媒活性成分をDPFに担持すると、そのすすの燃焼反応パスが変わり、エネルギー障壁を低くすることができ、ひいては燃焼温度を300～400℃と大幅に低下させることができ、再生に要するエネルギーを削除

15 テムを構築できるようになる。

そして、図5に示すように、本発明に適合する実施形態のDPFでは、触媒担体（セル壁）の表層部および内部に大気孔21と小気孔（マトリックス）22とが存在しているセラミックフィルタ9に、前記触媒コート層28を設けた場合、本発明の好適実施形態では、各セラミック粒子Cの表面に均一に触媒をコートし

20 ているため、大気孔21、小気孔22（マトリックス）も同じように開口気孔が狭められる。これは、大気孔21の部分が相対的に周辺部と比較して触媒によって壁が薄くなっていることから、相対的に圧力損失が低くなる。そのため、大気孔21の方に、排気ガスが流入しやすくなる。そして、排気ガス中のNO_xは、大量に担持されている触媒コート表面を通過する際に、NO_x吸蔵触媒と接触し、

25 吸蔵される。

加えて、上述したように、本来ならばセラミック焼結体からなる触媒担体の全表面に堆積して、図4（b）のようになるPM層26が、大気孔21の内面を触

媒コート層 28 と接触しながら通過することで、PM2.7 と、触媒コート層 28 との接触率が増すようになっている。

従って、図 5 に示すように、PM2.7 が大気孔 21 を通過蓄積しやすく、その場所は大量の触媒、助触媒、NO_x 吸蔵触媒が担持されるようになるため、高い触媒活性反応を示したフィルタとしての機能を果たす。

このようなフィルタの気孔率は、50～80 %であることが望ましい。なぜならば、50 %より低いと、大気孔 21 を製作し、触媒をコートすることで、独立気孔となってしまう割合が多くなるからであり、80 %より高いと、大気孔の有無に関わらず、フィルタ壁全体に流れるため、上記効果がでないためであると考えられる。

以上説明したように、本発明にかかるフィルタによって、それぞれ次のような機能が期待できる。

A. フィルタとしての機能

低圧力損失、高捕集効率、高強度

B. 触媒付きフィルタとしての機能

NO_x の浄化効率の向上、リッチスパイクの時間の減少

実施例

(実施例 1)

この実施例は、大気孔と小気孔があるフィルタについてのスス捕集時の圧力損失の作用・効果を確認するものである。この実験では、2 種の炭化珪素 (10 μ m SiC の粉体 A : 60 wt%, 0.5 μ m SiC 粉体 B : 40 wt%) 平均粒径 10 μ m の α 型炭化珪素粉末 60 重量%に、成形助剤として有機バインダ (メチルセルローズ) を 10 重量%、分散媒液として水を 20 重量%、造孔材 24 として球状アクリル樹脂 (密度 1.1 g/cm³) を 10 重量%加えて混練した。次に、前記混練物に可塑剤としてグリセリン 1 wt%を、潤滑剤としてユニリーブ 3 wt%を加えてさらに混練し、その後、押出成形することにより、ハニカム状の生成形体 19 を得

た。そして、前記生成形体19を150℃で乾燥し、500℃で脱脂した後、表1に示すような焼成条件で焼成して多孔質炭化珪素焼結体からなるセラミック担体を作製した。

得られた焼結体（触媒担体となるフィルタF1）20をSEMを用いて観察したところ、大気孔21の平均気孔径は50μm、小気孔22の平均気孔径は15μm、炭化珪素粒子23の平均粒径は10μmであった。図6にそのSEM写真を示す。図6（a）は焼結体20のセル壁部分を切断して示す表面写真、図6（b）はそのセル壁断面部分の拡大写真であり、大気孔21が表面に開口、露出している様子がよくわかる。なお、この写真のものは、大気孔21の占める割合が体積比で約10%であり、焼結体表面にまで露出し開口している大気孔21の数は約40個/mm²と観察された。焼結体20における炭化珪素化率は約97重量%であり、炭化珪素粒子23どうしがシリコン層を介することなくネックにより互いに直接接合していた。なお、焼結体20における不純物含有量は7000ppm未満であった。

15 （比較例1）

この比較例では、基本的に実施例と同様の成形用材料を用いて押出成形することにより、ハニカム状の生成形体19を得た。ただし、この成形用材料中には造孔材24を添加しなかった。そして、前記生成形体19を実施例と同じ条件下で脱脂及び本焼成を行った。その結果、炭化珪素粒子23の平均粒径が10μm、平均気孔径が9μmの多孔質炭化珪素焼結体20を得た。即ち、マトリクス中に
20 いわば小気孔22のみを備える焼結体20を得た。

（試験例1）

この比較例では、基本的に実施例と同様の成形用材料を用いて押出成形することにより、ハニカム状の生成形体19を得た。ただし、成形用材料中に造孔材2
25 4を添加しないことに加え、平均粒径30μmという粒径の大きなα型炭化珪素粉末を用いることとした。そして、前記成形体19を実施例と同じ条件下で脱脂及び本焼成を行った。その結果、炭化珪素粒子23の平均粒径が30μm、平均

気孔径が 30 μm の多孔質炭化珪素焼結体 20 を得た。即ち、いわば大気孔 21 のみを備える焼結体 20 が得られた。この焼結体について各種の試験を行い、表 1 に示した。

【表 1】

		粉体 A		粉体 B		造孔材		成形 助剤	分散 媒液	焼成 温度	焼成 時間	気孔 率	気孔径	
		μm	%	μm	%	μm	%	%	%	$^{\circ}\text{C}$	hr	%	大	小
													μm	μm
実施例	1	10	60	0.5	40	50	10	10	20	2200	6	50	50	15
比較例	1	10	60	0.5	40	—	—	10	20	2200	6	70	10	10
試験例	1	30	60	0.5	40	—	—	10	20	2200	6	80	30	30

5

(比較試験の方法及び結果)

実施例の焼結体 20 (即ちフィルタ F1) を複数個束ねて一体化することにより、直径 140 mm かつ長さ 50 mm のセラミックフィルタ 9 を作製した。そして、比較例 1, 試験例 1 についても同様にセラミックフィルタ 9 を作製した。

- 10 次に、得られた 3 種のセラミックフィルタ 9 を用いて排気ガス浄化装置 1 を組み立て、これを排気量 2.0 リットルのディーゼルエンジン 2 の排気経路に取付けた。そして、エンジンの回転数を 3500 rpm に設定して無負荷で連続運転を行い、そのときの圧力損失の変化を経時的に調査し、図 7 に示した。この図 7 は、横軸が時間 (分) を示し、縦軸が圧力損失の量 (kPa) を示している。ここでは、
- 15 ケーシング 8 の上流側端及び下流側端の圧力をそれぞれ測定し、これらの差をもって「圧力損失の値」とした。

その結果、比較例 1 では、すす捕集初期時における圧力損失値が約 1.6 kPa であった。その後、時間が経つにつれて圧力損失値が増大し、特に 10 分~20 分経過時点において急激な圧力損失値が上昇した。これは、セル壁 13 内に侵入し

たすすにより気孔が相当目詰まりしたことによるものである。そして、100 分経過時点では圧力損失値が最終的に約 11.3 kPa になり、他の試験材に比べて非常に高い値となった。

- 5 また、試験例 1 では、すす捕集初期時における圧力損失値が約 1.6 kPa であった。その後、時間が経つにつれて圧力損失値が増大し、特に 15 分～25 分経過時点において急激な圧力損失値が上昇した。これは、セル壁 13 内に侵入したすすにより気孔が相当目詰まりしたことによるものである。そして、100 分経過時点では圧力損失値が最終的に約 9 kPa になり、他の試験材に比べて非常に高い値となった。

- 10 これに対し、本発明に適合する実施例 1 では、PM 捕集初期時における圧力損失値が約 2 kPa であった。その後、時間が経つにつれて圧力損失値が徐々に増大するものの、100 分経過後の時点で 7 kPa 程度弱に止まった。なお、この実施例ではすす漏れが起きている様子はなかった。

以上の試験結果から、以下のようなことがわかった。

- 15 (1) 本発明にかかるディーゼルパティキュレートフィルタ (DPF) は、焼結体表層部および内部に存在する大気孔 21 と、焼結体表層部および内部に存在する小気孔 22 とからなる連通気孔を有するため、焼結体 20 における実効的な濾過面積が増加した状態となっている。従って、PM 捕集量が多くなったときでも、PM 層 26 の厚さが増大しにくく、長期にわたって圧力損失が小さい値に維持さ
- 20 れる。また、焼結体 20 のマトリクス中には小気孔 22 が存在しているため、単純に大気孔 21 のみしか存在しない従来のものに比べて、高い捕集能力を備えている。即ち、本発明のフィルタは、すす堆積時における低圧損性および高濾過効率という、互いに相反した 2 つの性質を具備したセラミックフィルタ 9 を得ることができる。

- 25 (2) 本発明のものでは、成形体 19 中に造孔材 24 を加えておき、この状態で焼成を行うことにより、多孔質炭化珪素焼結体 20 からなるフィルタ F1、F2 を製造している。従って、焼成を経た後、造孔材 24 があつた箇所に大気孔 21

が形成される。従って、所望の大きさ・形状の大気孔 21 を比較的簡単にかつ確実に形成することができる。なお、上記造孔材 24 は消失してしまい、焼結体組織中には殆ど残らない。従って、不純物の混入による焼結体 20 の物性劣化を未然に防止することができ、高品質な DPF を確実に得ることができる。

- 5 (3) また、本発明によれば、前記多孔質炭化珪素焼結体 20 を効率よく確実に製造することができる。即ち、生成形体中に、予め合成樹脂等からなる粒子を造孔材 24 として用いているため、炭化珪素の焼結温度に至る前の比較的早い段階、具体的には脱脂の段階でこれらの造孔材 24 が熱により確実に消失し、しかも、一般に合成樹脂は有機高分子等に比べて比較的単純な分子構造からなるので、加
10 熱によって複雑な化合物を生成する可能性も小さく、焼結体 20 の物性劣化の原因となるような不純物を焼結体 20 中に残留させにくいので、純度の高い（炭化珪素化率の高い）フィルタを比較的安価な材料で製造することができる。

- (4) また、本発明によれば、造孔材 24 の平均粒径を上記好適範囲内にて設定している。このため、圧力損失が低くて濾過効率が高い多孔質炭化珪素焼結体 2
15 0 を確実に製造することができる。

なお、本発明の実施形態は以下のように変更してもよい。

(a) DPF は上述したようなセラミックフィルタ 9 のみに限定されず、たとえば単一の多孔質炭化珪素焼結体 20 からなるものであってもよい。

- (b) 大気孔 21 が焼結体表層にのみ存在する焼結体 20 を用いて DPF を構成
20 してもよい。

(c) フィルタ F1, F2 の組み合わせ数は、実施形態のものに限定されることなく任意に変更することが可能である。この場合、サイズ・形状等の異なるフィルタ F1, F2 を適宜組み合わせて使用することも勿論可能である。

- (d) フィルタ F1, F2 は上述した実施形態にて示したようなハニカム構造を
25 有するもののみに限られず、例えば三次元網目構造、フォーム状構造、ヌードル状構造、ファイバ状構造等を有するものであってもよい。

(e) 上述した例において、本発明の多孔質セラミック焼結体 20 を、ディーゼ

ルエンジン 2 に取り付けられる排気ガス浄化装置用フィルタとして具体化したものを説明したが、排気ガス浄化装置およびその関連の装置のフィルタ以外のものとして使用してもよい。その例としては、高温流体や高温蒸気のための濾過フィルタ、めっき液用のフィルタ等が挙げられる。さらに、本発明のセラミック焼結
5 体 20 は、例えば熱交換器用部材のようなフィルタ以外の用途にも適用可能である。

(実施例 2-1 ~ 2-3, 比較例 2-1 ~ 2-7)

この実施例は、気孔率を変化させたフィルタの表面に、触媒コート層としてアルミナコート層を形成し、 NO_x 吸蔵還元触媒を担持したときの作用・効果を確認
10 認するために行ったものである。

この場合の実施例 2-1 ~ 2-3、比較例 2-1 ~ 2-7 のフィルタの条件をまとめて表 2 に示し、実施例 1 と同様にしてフィルタを製作した。

次に、得られたそれぞれのフィルタに対して、触媒コート層としてをアルミナ: 20 g/L、Pt: 2 g/L、とし、K の担持量が 0.2 mol/L、0.3 mol/L
15 となるように、 NO_x 吸蔵触媒を担持した。

得られた各セラミックフィルタ集合体からなる円柱状の DPF を排気量 2.0 リットルのディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置内に取付けた。そして、エンジンの回転数を 3500 rpm に設定して無負荷で連続運転を行い、 NO_x の浄化率を測定し、その結果を図 8 に示した。

20 図 8 から明らかなように、同じ担持量ならば、大気孔と小気孔（マトリックス）が混在しているほうが、小気孔（マトリックス）のみのものよりも、 NO_x 浄化率が高い傾向があることがわかる。また、気孔率が低く、50% よりも低くなると、大気孔があっても NO_x の浄化率としては、あまり高くない。また、気孔率が 80% より高くなっても、同様に、大気孔があっても、 NO_x の浄化率は
25 上がらないことがわかった。

従って、この実施例によれば、以下のようなことがわかる。本発明に適合するセラミックフィルタ集合体は、焼結体表層部および内部に存在する大気孔と、焼

結体表層および内部に存在する小気孔とからなる連通気孔を有し、その上に触媒コート層が形成された場合で、圧力損失が低く、大気孔の方に、PMと、排ガスが集中して流れるようになるため、NO_x吸蔵効果がPMのあるセラミック担体表層部および内部の両方の個所で起こりやすくなり、効果的なNO_x浄化率を得

5 ることができることがわかった。

【表 2】

		粉体 A		粉体 B		造孔材		成形 助剤	分散 媒液	焼成 温度	焼成 時間	気孔 率	気孔径	
		μm	%	μm	%	μm	%	%	%	℃	hr	%	大	小
		μm	%	μm	%	μm	%	%	%	℃	hr	%	μm	μm
実 施 例	2-1	10	70	0.5	30	50	5	15	22	2200	6	50	50	10
	2-2	10	70	0.5	30	50	18	18	30	2200	6	70	50	10
	2-3	10	70	0.5	30	50	20	25	33	2200	6	80	50	10
比 較 例	2-1	10	70	0.5	30	50	3	10	18	2200	6	40	50	10
	2-2	10	70	0.5	30	50	23	40	36	2200	6	85	50	10
	2-3	10	70	0.5	30	10	3	10	18	2200	6	40	10	10
	2-4	10	70	0.5	30	10	5	15	22	2200	6	50	10	10
	2-5	10	70	0.5	30	10	18	18	30	2200	6	70	10	10
	2-6	10	70	0.5	30	10	20	25	33	2200	6	80	10	10
	2-7	10	70	0.5	30	10	23	40	36	2200	6	85	10	10

(実施例 3-1～3-3, 比較例 3-1～3-7)

この実施例は、タルク 40 重量部、カオリン 10 重量部およびアルミナ 17 重量部および水酸化アルミニウム 16 重量部、シリカ 17 重量部からなるセラミック原料 100 部に対して、グラファイトと造孔材としてカーボンを、実施例 1 と同一の成形助剤、分散媒液を加えて混練した。得られた混練物を実施例 1 と同様に押出成形し、同様に切断、乾燥後 1400℃で 3 時間の焼成を行ってコーゼライト製のハニカム構造体を得た。そして、実施例 1 と同様の目封じ材を使用し、同様の方法で市松状に閉塞し、同様に焼成して実施例 1 と同一形状の排出ガス浄化用フ

フィルタを得た。

得られた排出ガス浄化用フィルタの隔壁表面を電子顕微鏡にて観察したところ、孔径 $50\ \mu\text{m}$ の大気孔と、 $10\ \mu\text{m}$ の小気孔が形成されていた。

- また、比較例は、造孔材を添加しないことを除いて、実施例 3 と同じものを作
- 5 製した。セラミック焼結体の配合剤と焼成条件ならびに気孔径について表 3 にまとめて示す。

【表 3】

	タルク		カオリン		アルミナ		水酸化 アルミニウム		シリカ		グラファイト		造孔材		成形 助剤	分散 媒液	焼成 温度	焼成 時間	気孔 率	気孔径	
	粒 径 μm	配 合 %	粒 径 μm	配 合 %	粒 径 μm	配 合 %	粒 径 μm	配 合 %	粒 径 μm	配 合 %	粒 径 μm	配 合 %	粒 径 μm	配 合 %	%	%	°C	hr	%	大 μm	小 μm
実 施 例	3-1	10	40	9	10	9.5	17	5	16	10	15	-	50	3	10	18	1400	3	40	50	10
	3-2	10	40	9	10	9.5	17	5	16	10	15	-	50	30	17	25	1400	3	60	50	10
	3-3	10	40	9	10	9.5	17	5	16	10	15	-	50	45	25	33	1400	3	80	50	10
比 較 例	3-1	10	40	9	10	9.5	17	5	16	10	15	-	50	-	6	16	1400	3	35	50	10
	3-2	10	40	9	10	9.5	17	5	16	10	15	-	50	52	40	36	1400	3	85	50	10
	3-3	10	40	9	10	9.5	17	5	16	10	15	3	-	-	10	18	1400	3	40	10	10
	3-4	10	40	9	10	9.5	17	5	16	10	15	30	-	-	17	25	1400	3	60	10	10
	3-5	10	40	9	10	9.5	17	5	16	10	15	45	-	-	25	33	1400	3	80	10	10
	3-6	10	40	9	10	9.5	17	5	16	10	15	0	-	-	6	16	1400	3	35	10	10
	3-7	10	40	9	10	9.5	17	5	16	10	15	52	-	-	40	36	1400	3	85	10	10

産業上の利用可能性

上述したように、本発明によれば、すす堆積時における圧力損失が小さいと同時に濾過効率が高いDPFを製造するのに好適な多孔質セラミック焼結体を提案することができる。

- 5 また、本発明によれば、上記の優れた多孔質セラミック焼結体を効率よく簡便に製造することができる製造方法を提案することができる。

また、本発明によれば、すす堆積時における圧力損失が小さくて、しかも濾過効率の高いDPFを提供することができると共に、NO_xの浄化効率が高く、リッチスパイク時間の短いDPFとすることができる。

- 10 従って、本発明は、ディーゼルエンジンに取付けられる排気ガス浄化装置、その他の排気ガス浄化装置、高温流体や高温蒸気用濾過フィルタ、めっき液用フィルタ、熱交換用部材に用いられるフィルタとしても利用可能である。

請求の範囲

1. 連通気孔を有する多孔質セラミック焼結体において、その連通気孔は、焼結体を構成しているセラミック粒子の平均粒径よりも小さな径の小気孔とこの小
5 気孔の気孔径よりも大きな気孔径の大気孔とから構成されており、前記大気孔の少なくとも一部が焼結体の表面に露出または開口した状態で存在していることを特徴とする多孔質セラミック焼結体。
2. 前記セラミック焼結体は、1種以上の炭化珪素もしくはコーージェライトからなる多数のセルを有するハニカム構造体として構成されることを特徴とする請
10 求項1に記載の多孔質セラミック焼結体。
3. 前記焼結体の表面に露出または開口した状態で存在している大気孔の数は、
10 個/mm²～100 個/mm²であることを特徴とする請求項1～2のいずれか1項に記載の多孔質セラミック焼結体。
4. 前記焼結体中に占める大気孔の割合は、体積比にして5 %～15 %であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の多孔質セラミック焼結体。
15
5. 前記大気孔の平均気孔径は、前記小気孔の平均気孔径の1.5倍以上の大きさであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の多孔質セラミック焼結体。
6. 前記大気孔の平均気孔径は、30 μm～80 μmの大きさであることを特徴と
20 する請求項1～5のいずれか1項に記載の多孔質セラミック焼結体。
7. 前記小気孔の平均気孔径は、5 μm～40 μmの大きさであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の多孔質セラミック焼結体。
8. 前記焼結体は、炭化珪素率が60重量%以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の多孔質セラミック焼結体。
- 25 9. 前記焼結体は、炭化珪素率が95重量%以上であり、シリコン層を介することなく炭化珪素粒子どうしが互いに直接的に接合していることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の多孔質セラミック焼結体

10. シリコン単体及び炭素単体を除く不純物の含有量が2%未満であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の多孔質セラミック焼結体。
11. 連通気孔を有する多孔質セラミック焼結体において、焼結体を構成しているセラミック粒子の平均粒径よりも小さな径で平均気孔径が $5\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ の小気孔と、この小気孔の気孔径よりも大きな気孔径で平均気孔径が $30\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ の大気孔とから構成されており、前記大気孔の少なくとも一部が焼結体の表面に露出または開口した状態で存在しており、その前記大気孔の焼結体の占める割合が体積比にして5%～15%であることを特徴とする多孔質セラミック焼結体。
12. 請求項1～11のいずれか1項に記載の焼結体の製造に当たり、生成形
10 体中にあらかじめ、セラミックの焼結温度に到達する前に加熱によって消失する物質からなる造孔材を加え、その後、焼成することを特徴とする多孔質セラミック焼結体の製造方法。
13. 前記造孔材は、樹脂粒子や金属粒子、セラミック粒子などを用いることを特徴とする請求項12に記載の多孔質セラミック焼結体の製造方法。
- 15 14. 前記造孔材の平均粒径は $30\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項12または13に記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。
15. 請求項1～11のいずれか1項に記載の多孔質セラミック焼結体からなるセラミック担体の表面に触媒を担持してなることを特徴とするディーゼルパーティキュレートフィルタ。
- 20 16. 焼結体を構成しているセラミック粒子の平均粒径よりも小さな径の小気孔と、この小気孔の気孔径よりも大きな径の大気孔とから構成された連通気孔を有し、気孔率が40～80%である多孔質セラミック焼結体からなるハニカム構造を有する焼結体の表面および気孔内表面に触媒コートが設けられていることを特徴とする請求項15に記載のディーゼルパーティキュレートフィルタ。
- 25 17. 前記触媒コート層は、触媒担体である焼結体を構成している各セラミック粒子のそれぞれの表面に被覆形成されたものであることを特徴とする請求項15または16に記載のディーゼルパーティキュレートフィルタ。

18. 前記触媒コート層は、貴金属およびアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の各グループから選ばれる少なくとも1種のNO_x吸蔵還元触媒にて構成されていることを特徴とする請求項15に記載のディーゼルパティキュレーターフィルタ。

FIG. 1

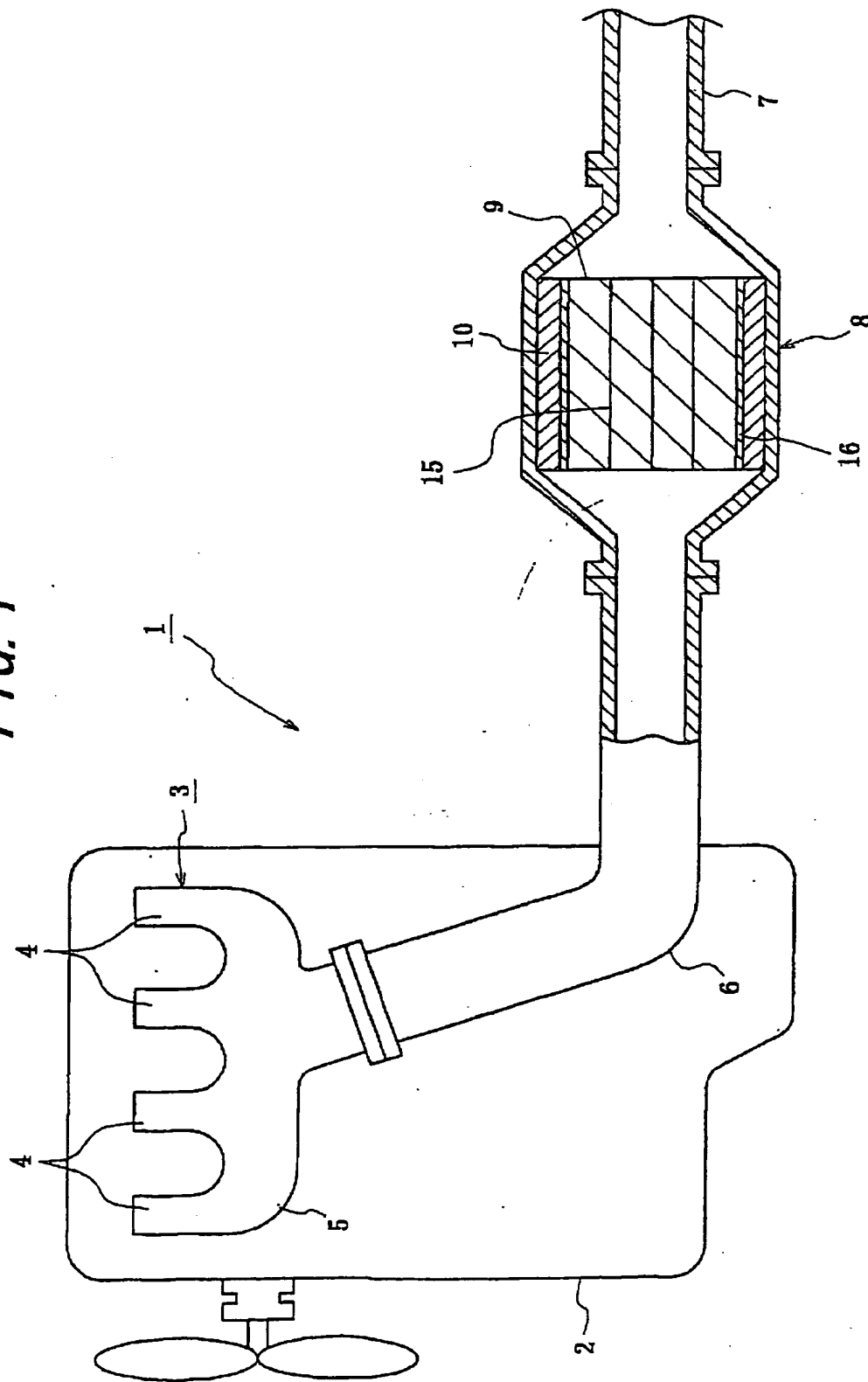
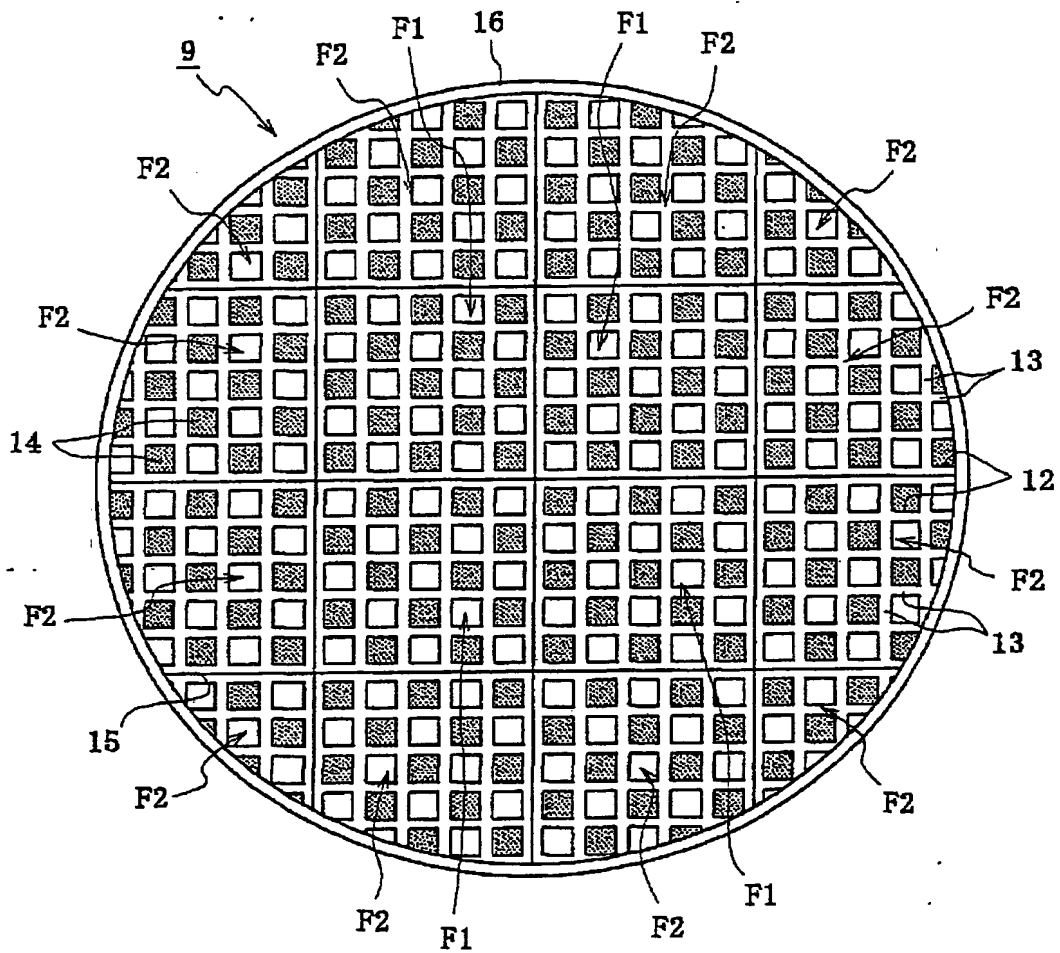


FIG. 2



BEST AVAILABLE COPY

FIG. 3

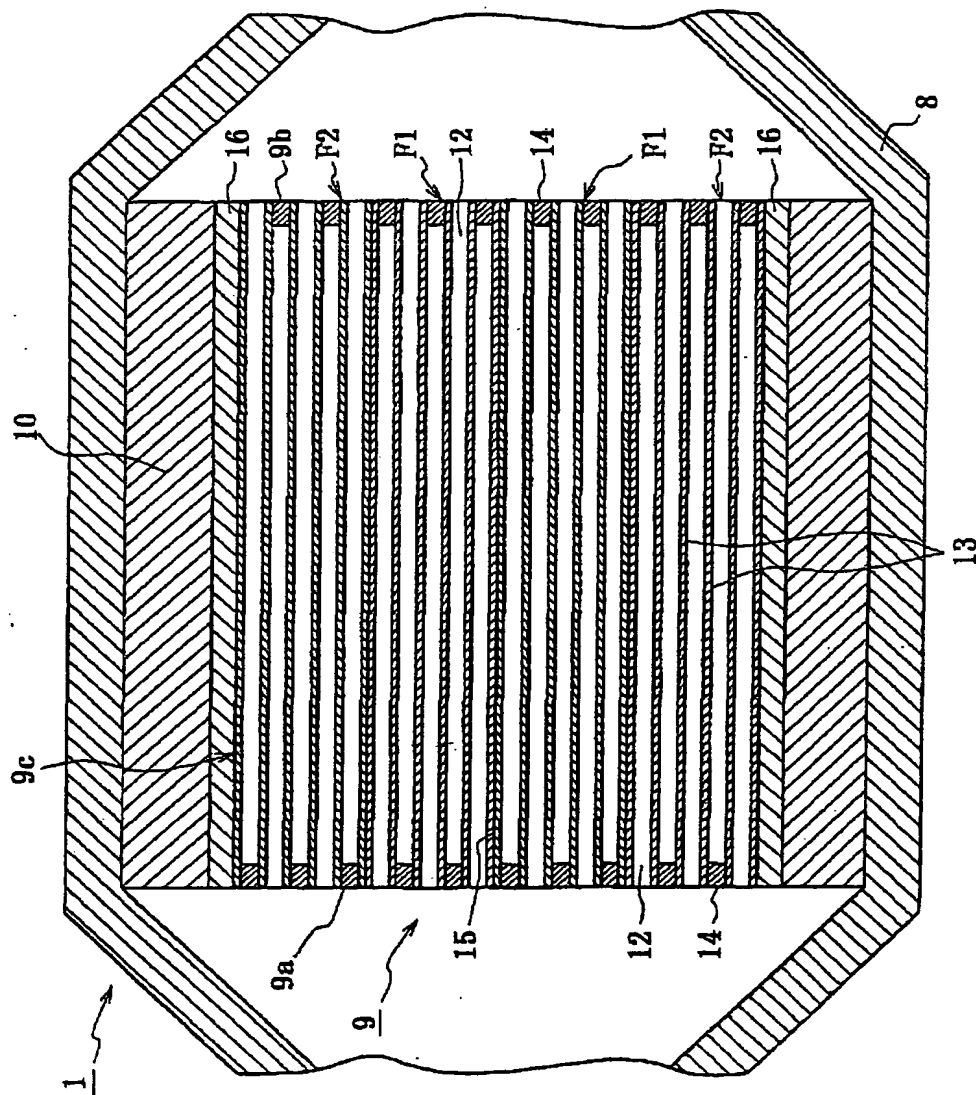


FIG. 4b

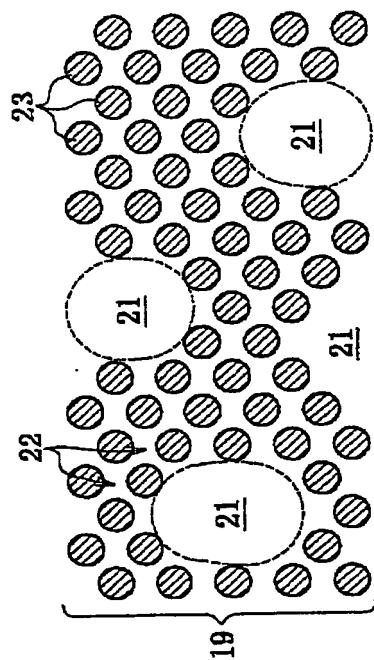


FIG. 4d

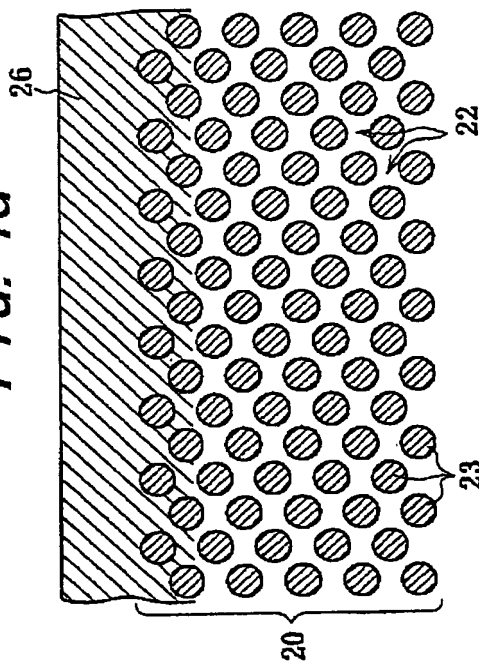


FIG. 4a

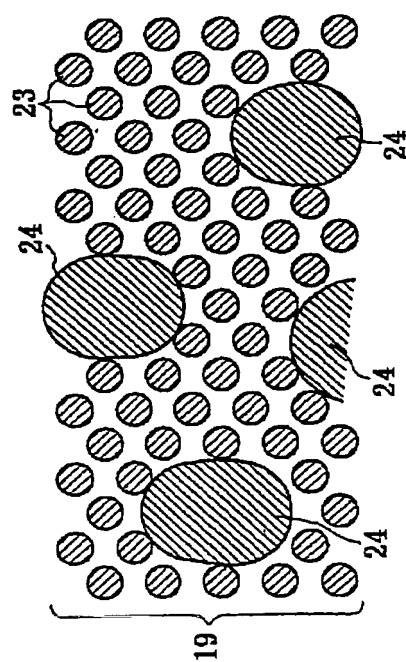


FIG. 4c

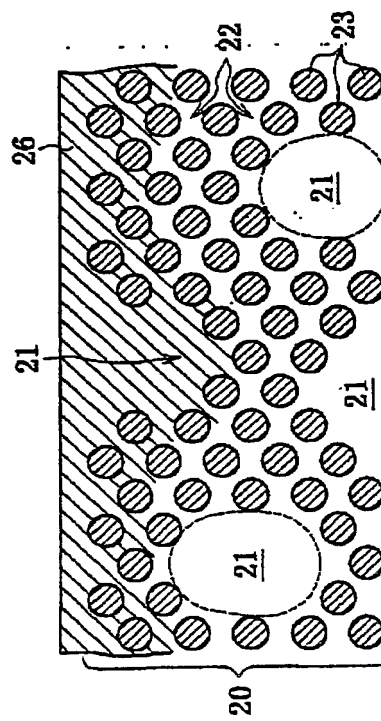


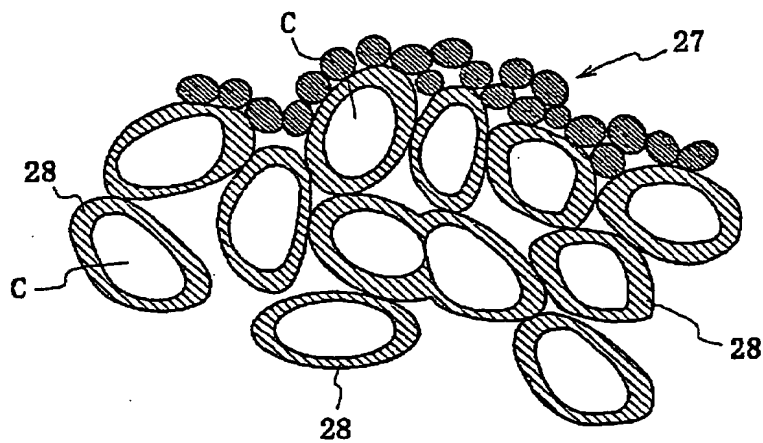
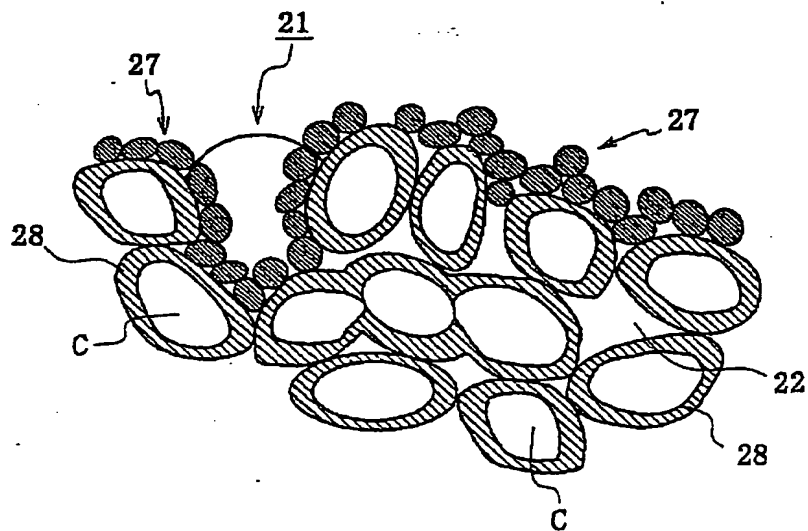
FIG. 5a*FIG. 5b*

FIG. 6a

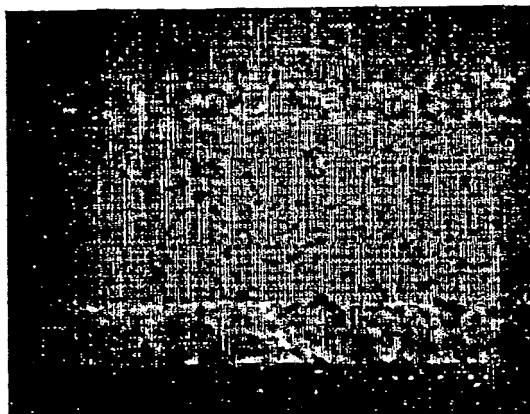
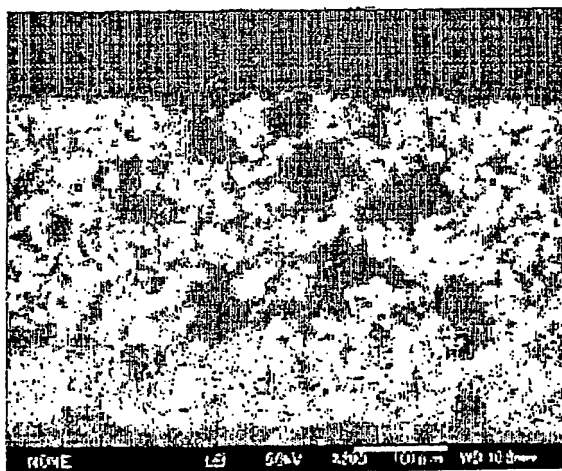


FIG. 6b



2.0 AVAILABLE C

FIG. 7

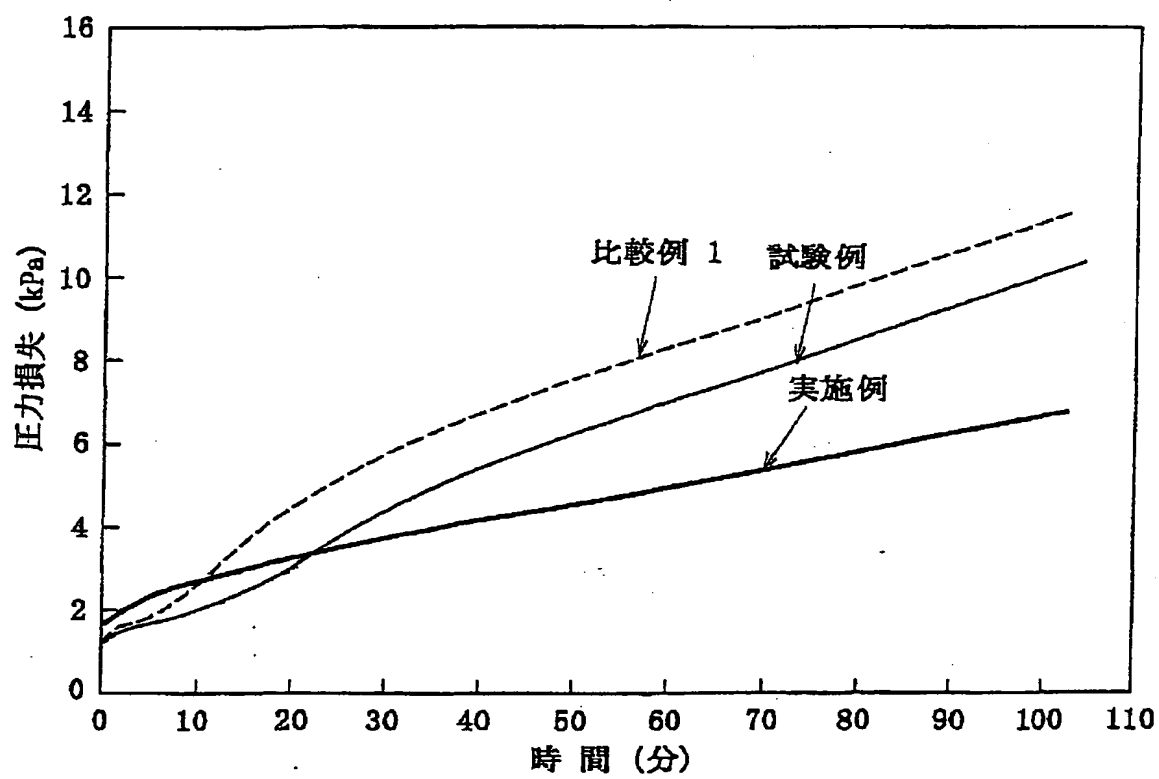


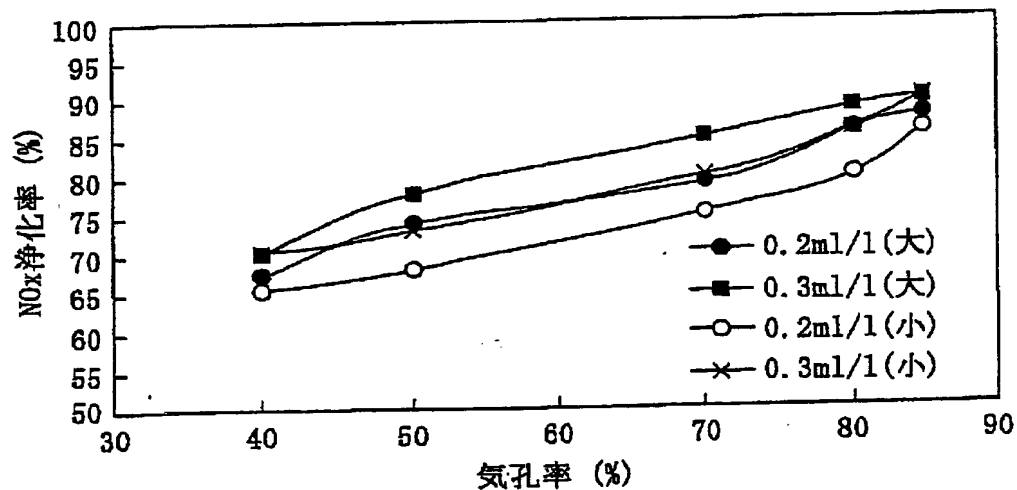
FIG. 8

NO_x浄化率

大気孔有

小気孔有

	0.2ml/l(大)	0.3ml/l(大)	0.2ml/l(小)	0.3ml/l(小)
40	67	70	65	70
50	74	78	68	73
70	79	85	75	80
80	86	89	80	86
85	88	90	86	90



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/05396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B38/00-38/10Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-215777 A (Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd.), 15 August, 1995 (15.08.95), Claims; Par. No. [0029] (Family: none)	1-18
Y	JP 9-77573 A (Denso Corp.), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims; Par. Nos. [0001], [0016] (Family: none)	1-18
Y	JP 1-93476 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 12 April, 1989 (12.04.89), Claims (Family: none)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 August, 2002 (26.08.02)Date of mailing of the international search report
10 September, 2002 (10.09.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C04B38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C04B38/00~38/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-215777 A (株式会社いすゞセラミックス研究所) 1995. 08. 15クレーム, 第0029段落 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 9-77573 A (株式会社デンソー) 1997. 03. 25クレーム, 第0001段落, 第0016段落 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 1-93476 A (三菱重工業株式会社) 1989. 0 4. 12クレーム (ファミリーなし)	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26. 08. 02

国際調査報告の発送日 10.09.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
米田 健志

4T 8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)